Bromierung

der aromatischen

Hydrazine, Amine und Phenole.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst

den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 26. Juli 1893

von

LUDWIG MICHAELIS

aus POSEN.

Opponenten:

A. Salomon, Dr. phil.
P. Frank, Dr. med.
S. Szamatólski, Dr. phil.

BERLIN 1893.

M. Jedeck's Buchdruckerei, Beuthstr. 5.

Meiner lieben Mutter

in

Verehrung und Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0276

Einleitung.

Die vielfache Anwendung, die das Phenylhydrazin in den letzten Jahren gefunden hat, verdankt es neben seiner grossen Reaktionsfähigkeit vor allem der Leichtigkeit, mit der es in grossen Mengen darstellbar ist. Im Gegensatz zu der bequemen Gewinnungsart dieser Verbindung steht die Schwierigkeit, Substitutions-Produkte zu erhalten, da die Einwirkung substituierender Gruppen trotz grosser Vorsicht bisher sich stets auf die empfindliche Hydrazin-Gruppe erstreckte. Besondere Bedeutung unter den Derivaten haben nun gerade in den letzten Jahren die Bromsubstitutionsprodukte gefunden, da sie die Erkennung einzelner Zuckerarten, zumal die Erkennung kleiner Mengen Arabinose [1]) mit grösserer Leichtigkeit gestatten, als das Phenylhydrazin. Leider waren jedoch Versuche, Substitutionsprodukte aus Phenylhydrazin und Brom direkt herzustellen, bisher ohne Erfolg. Da fand Herr Professor Dr. E. Fischer mit der rauchenden Salzsäure die Bedingung, welche eine direkte Bromierung von Acetylphenylhydrazin gestattete.[2]) Die Untersuchung über den Verlauf der Reaktion wurde in liebenswürdiger Weise mir übertragen, ihr Ergebnis bildet den Inhalt der folgenden Abhandlung.

[1]) Fischer & Piloty; Berichte d. d. ch. Ges. 24; 4222.
[2]) Fischer, Ann. 272, 214. Anmerkung.

Die Leichtigkeit, mit der die Reaktion verläuft, machten die Annahme wahrscheinlich, dass Herr Professor Dr. Fischer mit der rauchenden Salzsäure eine allgemein anwendbare Methode gefunden.

In der That bestätigten Versuche, die mit Phenylhydrazin, o und p. Tolyhydrazin, β. Naphtylhydrazin, Anilin, Diphenylamin, α und β. Naphtylamin, Phenol, Resorcin, Pyrogallol unternommen wurden, die schützenden Wirkungen der rauchenden Salzsäure gegenüber der Stickstoff und Sauerstoffgruppe.

Vorausschicken möchte ich noch, dass, soweit ich es in Erfahrung bringen konnte, rauchende Salzsäure bisher nur zwei Mal für einen ähnlichen Zweck angewendet worden ist, beim Bromieren der Lävulinsäure [1]) und bei der Darstellung von β-Bromäthyl-α-picolin [2]), das durch Erhitzen von Aldehydcollidin, concentrierter Salzsäure und Brom im Einschlussrohr auf 100° erhalten wurde.

Phenylhydrazin.

Halogensubstitutions-Produkte des Phenylhydrazins hat zuerst Elsinghorst [3]) erhalten, der durch Reduktion entsprechend substituierter Diazoverbindungen mittels Zinnchlorür das p. Chlor- und das p.-Bromphenylhydrazin gewann.

Durch die gleiche Methode stellte 1888 A. Neufeld [4]) von Bromderivaten das p. Monobromphenylhydrazin dar, dessen Schmelzpunkt er bei 106° fand, das Dibromphenylhydrazin (N_2H_3 : Br : Br = 1 : 2 : 5) (Schmp. 97°), das Tribromphenylhydrazin (N_2H_3 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6) (Schmp. 146°) und schliesslich das Tetra-

[1]) Wolff, Berichte 20, 425.
[2]) Knudsen, Berichte 25, 2985.
[3]) Elsinghorst, Inaugural-Dissertation. Erlangen 1884.
[4]) Neufeld, Ann. 248; 93 sqq.

bromphenylhydrazin (N_2H_3 : Br : Br : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) (Schmp. 167°). Die Constitutionsbeweise waren bei diesen Verbindungen mit Leichtigkeit zu führen, zur Anwendung gelangten stets die gebromten Aniline, deren Zusammensetzung bewiesen war.

Später beobachtete E. Fischer, dass Phenylhydrazone bei einiger Vorsicht sich direkt bromieren liessen, und so zur Darstellung halogensubstituierter aromatischer Hydrazine benutzt werden konnten. Die ausführliche Untersuchung durch P. Meyer[1]) ergab, dass Acetonphenylhydrazon in kalter Chloroform-Lösung bromiert, das bromwasserstoffsaure Salz eines zweifach substituierten Phenylhydrazins ausschied, welches sich als isomer mit der bisher bekannten (cf. Neufeld) p. Verbindung zeigte. Das o Dibromphenylhydrazin (N_2H_3 : Br : Br = 1 : 3 : 4) schmilzt bei 104°. Der Constitutionsbeweis sollte durch den Versuch, die Base zu dem entsprechenden Dibromanilin zu reduzieren, geführt werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass bei der Reduktion ein Bromatom herausgenommen wurde; Meyer stellte daher nach der zuerst geschilderten Methode noch das m Dibromphenylhydrazin (Schmp. 91°) dar; durch die Stellungsverschiedenheit der Substituenten in der m und p Verbindung, die bewiesen war, wurde so der indirekte Beweis für die o Verbindung geführt.

Salze und Derivate sind von allen Verbindungen bekannt.

---

[1]) Meyer; Ann. 272, 214.

Experimenteller Teil.

Sehr bequem wird nun die Darstellung bromsubstituierter Hydrazine nach der unten beschriebenen Methode. Der Verlauf der hierbei stattfindenden Reaktion lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

1) $C_6H_5N_2H_3HCl + 2Br = C_6H_4BrN_2H_3HCl + HBr$ und

2) $C_6H_4BrNH - NH_2HCl + 4Br = C_6H_4BrN = NBr + 3HBr + HCl$.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Gleichungen soll durch die Wiedergabe der Untersuchungen geführt werden.

Wenn man Brom (2 Mol.) auf salzsaures Phenylhydrazin (1 Mol.), das in der zehnfachen Menge gut gekühlter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 suspendiert ist, langsam einwirken lässt, so erhält man nur etwa 40% des angewendeten Phenylhydrazins als bromiertes Produkt, der fehlende Teil geht bei dieser Operation in die rauchende Salzsäure in Lösung. Man filtriert nach 24 stündigem Stehen ab, wäscht mit Salzsäure nach und zerlegt das in Wasser leicht lösliche salzsaure Salz durch Natronlauge. Nachdem man nun mit Aether ausgeschüttelt und diesen abgedampft hat, krystallisiert man die zurückbleibende feste Masse aus Wasser um. Man erhält so schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 107° (unk.).

Analyse.

0,3050 g Substanz gaben 0,3070 g. Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4BrN_2H_3$
42,83 % Br.	42,79 % Br.

Die Konstitution der vorliegenden Verbindung $Br : N_2H_3 = 1 : 4$ wurde durch Reduktion zu dem leicht kenntlichen Paramonobromanilin nachgewiesen. Es wurde hierbei das Verfahren, das Meyer [1]) bei der Reduktion des Dibromphenylhydrazins angiebt, zur Anwendung gebracht. Das Reduktionsprodukt zeigte sich unempfindlich gegen Fehling'sche Lösung und gab den für p. Monobromanilin richtigen Schmelzpunkt 63° (unk.) [2]).

Es ist also der durch Einwirkung von Brom auf Phenylhydrazin entstandene Körper p. Monobromphenylhydrazin und identisch mit der von Neufeld [3]) aus p. Monobromanilin dargestellten Base.

Acetylverbindung $C_6H_4BrN_2H_2C_2H_3O$. Die Base wird mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid übergossen, wobei ziemlich starke Erwärmung eintritt. Beim Erkalten krystallisiert die Acetylverbindung in weissen Prismen vom Schmp. 167° aus, die in den meisten Lösungsmitteln löslich sind.

Analyse.

0,1765 g Substanz gaben 0,1440 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_9BrN_2O$
34,73 % Br.	34,93 % Br.

Arabinosebromphenylhydrazon. Diese Verbindung entsteht, wenn man 1 Teil Arabinose, 2 Teile Brom-

[1]) Meyer, Ann. 272, 218.
[2]) Fittig, Mager Berichte 7. 1176. Meyer a. a. O.
[3]) Neufeld, Ann. 248, 94.

phenylhydrazin wenige Minuten in 10 Teilen Wasser kocht, das mit wenigen Tropfen einer 50prozent. Essigsäure versetzt ist. Die ausfallende gelbe Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt sie bei 162 °.

(Das Arabinosebromphenylhydrazon hat vor mir schon Naumann dargestellt. Es war mir nicht möglich, eine Angabe über den Schmelzpunkt der von ihm dargestellten Verbindung zu erhalten.)

Verlief soweit die Einwirkung von Brom auf salzsaures Phenylhydrazin dem Erwarten gemäss, so war es doch nicht verständlich, wo die fehlenden 60% Phenylhydrazin geblieben. Bei dem Versuche, durch weiteres Eintragen von Brom (1 Mol. bezogen auf die Gesamtmenge Phenylhydrazin) eine grössere Ausbeute zu erhalten, fiel zwar bald eine reichliche Menge eines gelben Körpers, doch zeigte dieser durchaus nicht mehr das Verhalten eines Hydrazins. Beim Kochen mit Wasser spaltete er sehr leicht Brom ab, auch reduzierte er Fehling'sche Lösung nicht mehr.

Da ferner eine Analyse 4 Bromatome nachwies, musste man wohl zu der Annahme gelangen, dass die Imidwasserstoffatome durch Brom ersetzt wären. Hiernach musste der Körper Bromdiazobenzolperbromid sein.

Zur Analyse wurde der Körper in wenig Aceton gelöst und mit Aether gefällt.

Analyse.

0,2830 g Substanz gaben 17 ccm N bei 19 ° und 770 mm Druck.

0,2335 g Substanz gaben 0,4130 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4BrN_2Br_3$
N = 6,79%	N = 6,60%
Br = 75,27%	Br = 75,47%

Der Nachweis, dass der vorliegende Körper in der That Bromdiazobenzolperbromid war, konnte, abgesehen von der Uebereinstimmung, die er mit den Gries'schen [1]) Angaben zeigte, dadurch leicht geführt werden, dass man ihn durch Ammoniak in das Bromdiazobenzolimid überführte.

Ausserdem konnte die Entstehung des Perbromids nur so gedeutet werden, dass neben dem p Bromphenylhydrazin in der Salzsäure bereits ein Diazokörper durch oxydierende Wirkung des Broms sich gebildet hatte; das salzsaure Filtrat des p Bromphenylhydrazins musste daher durch Zinnchlorür zur Hydrazinbase reduziert werden, d. h. die fehlende Ausbeute an Bromphenylhydrazin liefern.

Einen ähnlichen Reaktionsverlauf, die Gewinnung einer Diazoperbromidverbindung, hat E. Fischer [2]) bei der Einwirkung von Brom auf Diazobenzolsulfonsaures Kalium gefunden.

Beim Fällen des Bromdiazobenzolperbromids beobachtete ich wie Noelting [3]), dass sich, selbst nachdem die Lösung stark nach Brom riecht, auf Zusatz von mehr Brom noch geringe Mengen Perbromid — bei längerem Stehen in prachtvoll ausgebildeten Prismen — abscheiden.

Bromdiazobenzolimid, $C_6H_4BrN_3$. Beim Eintragen des Bromdiazobenzolperbromids in Ammoniak fällt ein schweres gelbes Oel zu Boden, das mit Wasserdämpfen abdestilliert, mit Aether aufgenommen und zur weiteren Reinigung unter 30 mm Druck bei 116° wiederholt destilliert wurde. Man erhält so weisse Schuppen [4]),

---

[1]) Gries, Jahresberichte 1866, 456.
[2]) E. Fischer, Ann. 199, 304.
[3]) Noelting, Berichte 25, 3338.
[4]) Gries, a. a. O.

die bei 20° schmelzen und den charakteristischen Geruch des Diazobenzolimids zeigen.

Analyse.

0,2123 g Substanz gaben 38,4 ccm N bei 18° und 755 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4BrN_3$
N = 20,75 %.	N = 21,21 %.

Reduktion des salzsauren Bromdiazobenzols. In das salzsaure Filtrat des p Bromphenylhydrazins wurde Zinnchlorür eingetragen und das sofort entstandene Zinndoppelsalz abfiltriert und durch Alkali zerlegt. Durch Ausäthern erhält man so noch etwa 40 % des angewandten Phenylhydrazins als bromierte Base.

Die Darstellung des p. Monobromphenylhydrazins würde demnach folgende sein.

Zu einem Molekül Phenylhydrazin, das in der zehnfachen Menge rauchender Salzsäure suspendiert ist, lässt man unter guter Kühlung und Umschütteln 2 Moleküle Brom eintropfen und saugt den Niederschlag nach 24 stündigem Stehen ab. Der Niederschlag wird, wie oben angegeben, behandelt. In das stark salzsaure Filtrat trägt man die etwa dreifache Menge krystallisiertes Zinnchlorür, bezogen auf Phenylhydrazin, ein und zerlegt das Doppelsalz wie vorhin beschrieben.

Die Ausbeute an Bromphenylhydrazin beträgt ca. 80 % am Gewicht des angewendeten Phenylhydrazins.

Acetylphenylhydrazin.

Aehnlich wie beim Phenylhydrazin verläuft die Einwirkung von Brom auf in rauchender Salzsäure gelöstes Acetylphenylhydrazin. Der Verlauf wird durch folgende Formeln klargestellt:

1) $C_6H_5N_2H_2C_2H_3O + 4Br = C_6H_3Br_2N_2H_2C_2H_3O + 2HBr.$

2) $C_6H_5N_2H_2C_2H_3O + 8Br + H_2O = C_6H_3Br_2N_2H_3Br + 5HBr + C_2H_4O_2.$

3) $C_6H_5N_2H_2C_2H_3O + 4Br + HCl + H_2O = C_6H_3Br_2N_2H_3HCl + 2HBr + C_2H_4O_2.$

Löst man ein Molekül Acetylphenylhydrazin — dargestellt nach den Angaben E. Fischer's[1]) — in der zehnfachen Menge eiskalter rauchender Salzsäure und lässt dazu 2 Mol. Brom tropfen, so scheidet sich bald ein reichlicher Niederschlag ab, der nach 24 Stunden abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Der richtige Gang der Operation kann bereits hier erkannt werden, es darf nur sehr wenig des bromierten Körpers in Lösung gehen. Nach dem Trocknen auf Thonplatten krystallisiert man den Körper aus wenig Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um und erhält so feine Nadeln vom Schmp. 146°.

Analyse.

0,2650 g Substanz gaben 0,3035 g CO_2 und 0,0655 g H_2O.
0,2006 g Substanz gaben 16,25 ccm N bei 19° und 760 mm Druck.
0,1931 g Substanz gaben 0,2360 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3Br_2N_2H_2C_2H_3O$:
C = 31,25%	C = 31,17%
H = 2,74%	H = 2,60%
N = 9,35%	N = 9,09%
Br = 52,01%	Br = 51,95%

Nach der Analyse ist demnach der vorliegende Körper Dibromacetylphenylhydrazin.

Die Konstitution $N_2H_3 : Br : Br = 1 : 2 : 4$ wurde bewiesen:

---

[1]) Fischer, Ann., 190; 129.

1) Durch die Identität mit der von Meyer [1]) dargestellten Verbindung.

2) Durch Abspaltung der Acetylgruppe, wobei die von Meyer dargestellte Base resultiert.

Dieselbe tritt beim Kochen mit Salzsäure ein. Im ersten Moment erfolgt Lösung, doch scheidet sich fast momentan das salzsaure Salz ab. Am leichtesten erfolgt die Abspaltung beim Kochen der mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung; beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz in Blättchen rein aus. Die Base wird durch Natronlauge gefällt und aus Ligroin umkrystallisiert. Schmp. 92°.

Analyse.

0,3160 g Substanz gaben 0,4480 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3Br_2N_2H_3$:
60,33% Br.	60,15% Br.

Wie aus den oben angeführten Formeln hervorgeht, äussert sich die Wirkung des Broms leicht in der Abspaltung der Acetylgruppe. Dieser Fall tritt bei mangelnder Kühlung stets ein, und es bildet sich dann das salzsaure Salz des Dibromphenylhydrazins, das beim Auswaschen des Niederschlags mit Wasser in Lösung geht und hieraus durch Natronlauge gefällt werden kann.

Zum weiteren Nachweis der analog verlaufenen Reaktion wurde wieder die Perbromidverbindung gewählt, deren Umwandlung in das Diazoimid eine so charakteristische Reaktion bildet.

Dibromdiazobenzolperbromid [2]), durch weiteres Eintragen von Brom erhalten. Beim Lösen in Aceton tritt sehr leicht Zerfall ein, wobei die höchst lästigen Bromacetone entstehen, es ist daher hier zweckmässiger, aus absolutem Alkohol von 50° zu krystallisieren.

[1]) Meyer, a. a. O.

[2]) Gries, a. a. O.

Analyse.

0,1555 g Substanz gaben 0,2905 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3Br_2N_2Br_3$:
79,49% Br.	79,52% Br.

Dibromdiazobenzolimid. (Gries, 1. c.) Durch Eintragen des Perbromids in Ammoniak erhalten.

Durch Reduktion des salzsauren Filtrats mit Zinnchlorür entsteht, da die Acetylgruppe bereits durch die Einwirkung des Broms abgespalten, m. Dibromphenylhydrazin.

o. Tolylhydrazin.

Halogen-Substitutionsprodukte des o. und p. Tolylhydrazins sind bisher unbekannt; jedoch lassen sich bei Anwendung von Salzsäure Bromderivate mit Leichtigkeit darstellen. Die Reaktion verläuft hierbei analog der auf Phenylhydrazin, sodass die oben aufgestellten Formeln auch in diesem Falle gültig bleiben.

Man suspendiert wieder ein Molekül salzsaures o. Tolylhydrazin in kalter rauchender Salzsäure und lässt unter Umschütteln zwei Moleküle Brom eintropfen. Nunmehr saugt man ab, löst das Substitutionsprodukt in Wasser, fällt mit Natronlauge und äthert aus. Der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand schiesst aus Wasser in farblosen Prismen an, die in Alkohol sehr leicht, in Ligroin schwer löslich sind und bei 104° schmelzen.

Analyse.

0,1810 g Substanz gaben 0,1690 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3CH_3BrN_2H_3$
39,74% Br.	39,80% Br.

(Die Einwirkung der Salpetersäure ist hier besonders heftig; immer fing die Substanz an, im Rohre

mit leuchtender Flamme zu brennen. Es ist daher wegen des starken Druckes grosse Vorsicht geboten.)

Die Salze der bromierten Base krystallisieren aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, das **Hydrochlorat,** dessen Schmelzpunkt bei 183,5° liegt, ergab bei der

Analyse

0,2685 g Substanz gaben 0,1640 g Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3BrCH_3N_2H_3HCl$
Cl = 15,10 %.	Cl = 14,96 %.

Die Fällung des Chlorsilbers muss, der reduzierenden Eigenschaften der Base wegen, in verdünnter Salpetersäure erfolgen.

Die **Acetylverbindung** wurde erhalten durch kurzes Erwärmen der Base mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und mehrmaliges Abdampfen mit Alkohol. Sie krystallisiert aus diesem in Nadeln, die bei 172° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse.

0,1390 g Substanz gaben 0,1070 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3CH_3BrN_2H_2C_2H_3O$
32,76 % Br.	32,92 % Br.

Auch hier wurde zur Aufklärung der Konstitution — $CH_3 : N_2H_3 : Br = 1 : 2 : 5$ — die Reduktion zur Toluidinbase gewählt.

Zu diesem Zwecke wurde die Base in verdünnter Salzsäure gelöst und so lange auf dem Wasserbade mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt, bis eine Probe, mit Alkali übersättigt, Fehling'sche Lösung nicht mehr reduzierte. Das Filtrat wurde mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des letzteren blieb ein Oel, das mehrmals in das salzsaure Salz übergeführt und mit Alkali und Aether getrennt

wurde. Auch jetzt konnte der Rückstand nicht zum Krystallisieren gebracht werden; es wurde daher mit Wasserdampf überdestilliert. In der Vorlage erstarrte das Oel bald und gab nach der Krystallisation aus Alkohol den für p. Brom-o-toluidin angegebenen Schmelzpunkt 57° [1]).

Das salzsaure Filtrat wurde auch hier einerseits durch Zinnchlorür zum Bromtolylhydrazin reduziert, andererseits scheidet es durch weitere Einwirkung von Brom, **Brom-o-diazotoluolperbromid** aus, das aus Aceton durch Aether in gelbroten Nädelchen gefällt wird.

Analyse.

0,1715 g Substanz gaben 0,2950 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3BrCH_3N_2Br_2$
73,20% Br.	73,06% Br.

(Es ist unbedingt notwendig, die Röhren zunächst bei 100° zu erhitzen, zu öffnen und dann erst auf höhere Temperatur zu bringen.)

Durch Ammoniak wird das Perbromid in das **p Brom-o-toluoldiazoimid** übergeführt, das mit Wasserdämpfen überdestilliert und im Vacuum zweimal destilliert wurde. Es bildet so eine hellgelbe, angenehm riechende Flüssigkeit, die in der Kälte zu Schuppen erstarrt.

Analyse.

0,2730 g Substanz gaben 0,2430 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3CH_3BrN_3$
37,80% Br.	37,74% Br.

p. Tolylhydrazin.

Die Einführung von Brom in diese Base wird dadurch erschwert, dass die p. Stellung, in die Brom am

[1]) Wroblewsky, Ann. 168, 162.

liebsten eintritt, bereits besetzt ist; [1]) daher wirkt das Halogen in diesem Falle hauptsächlich oxydierend, ohne vorher zu substituieren. Gleichwohl gelingt es, bei Anwendung guter Kühlung einen wechselnden Teil der angewendeten Base zu bromieren.

Die Mengenverhältnisse sind wieder die gleichen, wie bei den oben geschilderten Reaktionen.

Das Brom-p-Tolylhydrazin krystallisiert aus Ligroin in prachtvollen Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in heissem Wasser nur mässig löslich sind und bei 94,5° — 95° schmelzen.

Analyse.

0,2125 g Substanz gaben 0,1970 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3BrCH_3N_2H_3$
39,45% Br.	39,80% Br.

Das salzsaure und schwefelsaure Salz der Base krystallisieren aus Alkohol in weissen glänzenden Schuppen.

Der Versuch, die Stellung des Broms durch Verwandlung des Hydrazins in ein Bromtoluidin festzustellen, ist misslungen. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wird nämlich nicht allein die Hydrazingruppe verändert, sondern auch das Brom abgelöst, und als einziges Produkt entsteht p-Toluidin vom Schmelzpunkt 45°.

Einen anologen Vorgang hat Meyer[2]) bei der Reduktion des Dibromphenylhydrazins beobachtet: er erhielt p. Monobromanilin; es ist daher nur das in Parastellung befindliche Bromatom bei der Reduktion beständig.

Das bisher unbekannte **Brom-p-toluoldiazoperbromid** wurde durch Eintragen von überschüssigem Brom

[1]) Nevile und Winther, Berichte 13, 962.
[2]) Meyer l. c.

in die obenerwähnte Lösung des Diazotoluols erhalten. Im Gegensatz zu den übrigen Perbromiden ist es ausserordentlich explosiv; bei der geringsten Berührung zerfällt es unter heftigster Detonation und nur durch glücklichen Zufall ist Verfasser vor Schaden behütet worden. Von einer Analyse musste bei der Unmöglichkeit, die Substanz abzuwägen, abgesehen werden; doch lässt die Umwandlung in das Diazoimid über ihre Constitution keinen Zweifel.

Das ebenfalls neue **Brom-p-toluoldiazomid** riecht unangenehm und ist ein dunkelgefärbtes Oel, das erst in guter Kältemischung erstarrt.

Analyse.

0,2175 g Substanz gaben 0,1940 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3BrCH_3N_2$
37,96% Br.	37,74% Br.

β. *Naphtylhydrazin.*

Bei der Bromierung des β Naphtylhydrazins ist wieder der Umstand besonders hindernd, dass die Parastellung bereits besetzt ist; auch hier wirkt Brom daher hauptsächlich oxydierend; von dem in der Salzsäure suspendierten Salz gehen etwa 50% als salzsaures Diazonaphtalin in Lösung.

Saugt man nach 24 stündigem Stehen ab, so zeigt sich, dass neben unangegriffenem β Naphtylhydrazinchlorhydrat — der Hauptmenge — geringe Mengen Naphtalindiazoimid sich gebildet haben, die durch Kochen mit Wasser leicht von dem löslichen Salze getrennt werden können.

Die Entstehung des Diazoimids ist selbstredend bedingt durch das Vorhandensein einer Diazoverbindung

und eines Hydrazins, entspricht also den diesbezüglichen Angaben E. Fischer's [1]).

Der Beweis, dass in das vorliegende salzsaure Salz kein Brom eingetreten war, wurde durch Fällung der Base mittels Natronlauge geführt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist die Base rein; sie entspricht in allem den Angaben E. Fischer's [2]).

Durch weiteres Eintragen von Brom in das stark salzsaure Filtrat wurde analog den oben geschilderten Reaktionen Bromnaphtalindiazoperbromid, als gelber, krystallinischer Niederschlag erhalten. Leider gelang es mir nicht, den Körper umzukrystallisieren. Beim Uebergiessen mit kaltem Aceton löst er sich wohl, doch entwickeln sich momentan Bromacetone und es fällt eine gelbe, krystallinische Verbindung aus, die im Gegensatz zu dem Perbromide in kaltem Wasser leicht löslich ist, beim Erhitzen äusserst heftig explodiert und beim vorsichtigen Zusatz von Bromwasser das Perbromid zurückbildet, demnach wohl das Bromnaphtalindiazobromid ist. Der gleiche Zerfall tritt bei dem Versuche, aus absolutem Alkohol umzukrystallisieren, ein. Ich habe mich deshalb begnügt, mit Chloroform und Aether gut auszuwaschen; das etwas hohe Analysenresultat zeigt jedoch, dass noch nicht alles beigemengte Brom entfernt war.

Analyse.

0,2565 g Substanz gaben 0,3960 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6BrN_2Br_3$
65,69% Br.	64,78% Br.

Bromnaphtalindiazoimid. Diese Verbindung entsteht beim Eintragen des Perbromids in starkes Am-

[1]) E. Fischer, Berichte 10, 1334.
Ann. 190, 94.
[2]) E. Fischer, Ann. 232, 242.

moniak. Sie ist mit Wasserdämpfen nur noch wenig flüchtig, auch lässt sie sich nicht mehr ohne Zersetzung im Vacuum destillieren. Aus 90%igem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Diazoimid — farblose Nädelchen — bei 111°.

Es ist löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Analyse.

0,0990 g Substanz gaben 14,4 cm N bei 20° und 763 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6BrN_3$
16,75% N	16,94% N.

Anilin.

Bei der Einwirkung von Brom auf die von mir untersuchten Amine bewährte Salzsäure nur bei den beiden Naphtylaminen ihre schützenden Eigenschaften.

Bromiert man salzsaures Anilin, das in rauchender Salzsäure leicht löslich ist, so fällt nur ein aliquoter Teil aus, der sich als Tribromanilin erweist; der Rest ist unangegriffen in der Lösung. Die Salzsäure bietet daher hier keinen Vorteil vor den üblichen Lösungen. Eine Erklärung für dies, dem Phenylhydrazin gegenüber, eigentümliche Verhalten ist vielleicht in der Löslichkeit des salzsauren Salzes zu finden. Denn während Phenylhydrazinchlorhydrat nur einfach substituiert wird, nimmt das in Salzsäure leicht lösliche Acetylphenylhydrazin schon zwei Bromatome in sich auf, ein Vorgang, den wir in gleicher Weise bei den Phenolen sich werden abspielen sehen, wo das unlösliche Phenol zum weitaus grössten Teil in Monobromphenol, das lösliche Resorcin dagegen sofort in Tribromresorcin verwandelt wird.

Diphenylamin.

Durch Bromieren von Diphenylamin in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung sind Substitutionsprodukte gewonnen worden, die 4, 6, 8 oder 10 Bromatome enthalten.

In gleicher Weise erhält man durch Einwirkung von 1 Mol. Brom in rauchender Salzsäure ein Substitutionsprodukt, das sich nach dem Absaugen schon durch Kochen mit Wasser zerlegen lässt. Die Base erhält man rein am besten durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin.

Analyse.

0,3310 g Substanz gaben 0,5090 g Ag Br.
0,1915 g Substanz gaben 0,2116 g CO_2
und 0,0306 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7NBr_4$
65,44% Br.	65,98% Br.
30,14% C.	29,69% C.
1,77% H.	1,45% H.

Der Schmelzpunkt dieses Tetrabromdiphenylamins liegt bei 190° — 191°; doch gleicht es in Krystallform — Prismen — und Löslichkeitsverhältnissen der von Hofmann [1]) und Gnehm [2]) dargestellten Base, deren Schmelzpunkt bei 182° angegeben wird.

α. *Naphtylamin.*

Ueber die Einwirkung von Brom auf α Naphtylamin finden sich in der Litteratur keine Angaben; die wenigen Substitutionsprodukte, die bisher beschrieben worden, sind alle auf indirekte Weise erhalten.

---

[1]) Hofmann, Ann. 132, 166.
[2]) Gnehm, Berichte, 8, 925.

Durch Bromieren von Acetnaphtalid in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff,[1]) oder durch Einwirkung von Brom in Natronlauge und darauf folgenden Zusatz von Salzsäure[2]) erhält man 1,4 Bromacetnaphtalid vom Schmp. 193°.

Kocht man dieses längere Zeit mit Natronlauge (Rother, Meldola) so fällt ein schweres, dunkelbraunes Oel zu Boden, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol schiesst es in warzenförmig gruppierten Nadeln an, die bei 102° schmelzen.

Das gleiche Bromnaphtylamin haben Morawsky und Gläser[3]) erhalten, als sie Bromcitracon-α-bromnaphtil mit Kalilauge kochten. Oxydation führt zur Phtalsäure.

Der Theorie nach, sollte das gleiche Bromnaphtylamin durch Reduktion von 1,4 Bromnitronaphtalin entstehen, doch erhielt Guareschi[4]) bei seinen Versuchen eine flüssige Base, die er nicht zum Krystallisieren bringen konnte.

Die Konstitution obiger Verbindung wurde von Rother bewiesen, der durch Elimination der Amidogruppe zum α Bromnaphtalin gelangte.

Eine isomere Verbindung hat Meldola[5]) durch Reduktion von 2,4 Bromnitronaphtalin (Schmp. 131°) mittels Zinkstaub und Eisessig gewonnen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 62°. Ihre Acetylverbindung schmilzt bei 187°.

Ein viertes Monobromnaphtylamin vom Schmp.

---

[1]) Rother, Berichte 4, 850 sqq.
Meldola, Berichte 11, 1904; 12, 1961.

[2]) Prager, Berichte 18, 2159.

[3]) Morawsky und Gläser, Berichte 21, 647 R.; Monatshefte 9, 284.

[4]) Guareschi, Ann. 222, 262 sqq. Berichte 17 R., 139.

[5]) Meldola, Chem. soc. 47, 506.

63—64° hat Guareschi[1]) ebenfalls durch Reduktion von Bromnitronaphtalin erhalten. Es bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, in Wasser unlöslich sind. Oxydation führt zur Bromphtalsäure, und mit Eisenchlorid giebt die Base eine azurblaue Färbung.

Von Disubstitutionsmitteln des Naphtylamins sind zwei bekannt.

Das eine, die 1., 3., 4. Verbindung erhält man durch Kochen mit starker Natronlauge bei 140—150° aus der Acetylverbindung, die ihrerseits durch Einwirkung von Brom in Eisessig auf 1,4 Bromacetnaphtalid dargestellt wurde[2]). Die Base bildet Nadeln vom Schmp. 118—119°, die in Benzol, Ligroin, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Es bildet keine Salze und Oxydation giebt Phtalsäure.

Die Konstitution wurde durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff festgestellt. Es entsteht das bei 64° schmelzende Dibromnaphtalin; durch Austausch gegen Brom erhält man das bei 113° schmelzende Tribromnaphtalin (Meldola). Eine isomere Base hat der gleiche Autor aus dem 1,3 Bromacetnaphtalid gewonnen, indem er dieses durch Brom in eisessigsaurer Lösung in ein Biderivat überführte und dann durch konzentrierte Kalilauge verseifte. Schmp. 101—102°.

β. *Naphtylamin.*

Auch vom β Naphtylamin sind Substitutionsprodukte durch direkte Einwirkung von Brom bis jetzt noch nicht erhalten worden. Doch führte auch hier die

[1]) Guareschi, l. c.

[2]) Meldola, Chem. soc. 1883, 1, 1. Berichte 16, 421.

Benutzung des Acetylderivats fast stets zu dem gewünschten Ziele.

So erhielt Cosiner[1]) durch Verseifung von 1,2 Bromacetnaphtalid — dessen Schmelzpunkt er bei 135° angiebt, während ihn Lellmann und Schmidt[2]) bei 140° fanden — 1,2 Bromnaphtylamin, das mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Es schmilzt nach Cosiner[1]) und nach Lellmann[2]) bei 63°, nach Morawsky zwischen 74° — 79°[3]). Die Base ist löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol und giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure: Phtalsäure[4]).

Widersprechend sind auch die Angaben über die Fähigkeit der Base, Salze zu bilden. Im Gegensatz zu Cosiner haben Claus und Philipson[5]) gut krystallisierende salzsaure und schwefelsaure Salze dargestellt.

Ein anderes — 1,3 — Bromnaphtylamin erhielt Meldola[6]) aus 1,3 Bromnitronaphtalin durch Reduktion. Es bildet Nadeln vom Schmelzpunkt 71,5°; sein Acetylderivat schmilzt bei 186,5°.

Der gleiche Autor erhielt durch Kochen aus dem Dibromacetnaphtalid vom Schmp. 221° ein Dibromnaphtylamin, das in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 105° krystallisiert und bei der Oxydation α Bromphtalsäure liefert.

Ein zweites Dibrom-β-Naphtylamin hat Lawson[7])

---

[1]) Cosiner, Berichte 14, 58.
[2]) Lellmann und Schmidt, Berichte 20, 3145.
[3]) Morawsky und Gläser, Monatshefte 9, 284.
[4]) Meldola, Chem. soc. 43, 7.
[5]) Claus und Philipson, Journal f. pr. Ch. 43, 47 sqq. Berichte 24 R., 263.
[6]) Meldola, Chem. soc. 43, 7.
[7]) Lawson, Berichte 18, 2424.

dargestellt, indem er die Diazoverbindungen des β Naphtylamins, z. B. Benzoldiazo-β-Naphtylamin, in eisessigsaurer Lösung mit Brom behandelte. Es wurde Stickstoff frei und er erhielt Bromphenol und Bibromnaphtylamin vom Schmp. 121°.

Den gleichen — 1,6 — Körper gewann Claus durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung auf die Acetylverbindung des 1,2 Bromnaphtylamins[1]). Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man β Bromphtalsäure. In Chloroformlösung nimmt nach Claus dieses Dibromnaphtylamin ein weiteres Bromatom auf und geht in Tribromnaphtylamin über, das bei 143° schmilzt und bei der Oxydation ebenfalls β Bromphtalsäure liefert. Dagegen gelang es Meldola[2]) nicht, das Tetrabromacetnaphtalid zu verseifen. Er gewann diese Verbindung durch Erwärmen von Bromacetnaphtalid mit Brom in Eisessig. Es bildet sehr kleine Nadeln vom Schmp. 138°, die in Alkohol, Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Selbst tagelanges Kochen mit Kalilauge blieb ohne Erfolg.

Bei dem Versuche, α **Naphtylamin** direkt zu bromieren, bewährte rauchende Salzsäure wieder vollständig ihre schützenden Eigenschaften. Die Reaktion verläuft, indem ein Bromatom aufgenommen wird. Das salzsaure Salz wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen, wobei seine Farbe ins grauschwarze übergeht. Das Salz dissociiert beim Kochen mit Wasser; es geht teils als solches in Lösung, um beim Erkalten in weissen Prismen auszufallen, teils scheidet es die freie Base in Form eines schwarzen Oeles ab, das beim Erkalten erstarrt. Das salzsaure Salz wurde deshalb aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Es

---

[1]) **Claus und Philipson, a. a. O.**

[2]) **Meldola, Chem. soc. 43, 7.**

ist darin mit dunkelvioletter Farbe löslich, die erst nach ungefähr zehnmaligem Umkrystallisieren, unter Zusatz von Tierkohle, verschwindet; grosse Verluste sind hierbei unvermeidlich. Das reine salzsaure Salz bildet feine weisse Nadeln, die einen Stich in's Bläuliche zeigen. Von 200° ab tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung ein, bei 280° ist die Substanz noch nicht geschmolzen. Sie ist in Aceton leicht löslich. Am besten erhält man das Salz rein, durch Umkrystallisieren aus 50 %iger Essigsäure. Unlöslich ist es in kaltem Wasser.

Analyse.

0,1056 g gaben 5 ccm N bei 18,5° und 742 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6BrNH_2HCl$
5,32 % Br.	5.43 % Br.

Die **Base** wurde gewonnen durch Kochen des salzsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge. Durch oftmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhält man sie rein in feinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 118,5°. In Aether, Benzol und Chloroform sind sie leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Analyse.

0,1790 g Substanz gaben 0,1530 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6BrNH_2$
36,37 % Br.	36,03 % Br.

Dieses Brom-a-Naphtylamin unterscheidet sich von den bisher erhaltenen, durch seinen höheren Schmelzpunkt; doch zeigt es gleiche Löslichkeitsverhältnisse, wie die von Rother beschriebene Base.

β. **Naphtylaminchlorhydrat** unter bekannten Bedingungen bromiert, geht in quantitativer Ausbeute in einen zweifach bromierten Körper über.

Eine gute Reinigungsmethode des schmutziggrau aussehenden Salzes habe ich im Waschen mit etwas Aceton und Aether gefunden. Zerlegt man nun das völlig weiss aussehende Chlorhydrat durch Natronlauge, so fällt auch hier die Base ölig aus, die viel schwerer erstarrt, als die α Verbindung. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol ist sie nur mit grosser Mühe rein zu erhalten. Ich habe deshalb die halbfeste Masse mehrmals mit Ligroin extrahiert, beim Erkalten scheidet sich die Base in farblosen Nadeln ab, die bei 121° schmelzen und mit der von Lawson und Claus dargestellten Verbindung identisch sind.

Analyse.

0,2625 g Substanz gaben 0,3260 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6BrNH_2$
52,85% Br.	53,16% Br.

Auch das salzsaure Salz und die Acetylverbindung zeigen sich mit den bereits bekannten identisch.

Phenol.

Bei Anwendung von Salzsäure verläuft die Bromierung der Phenole im wesentlichen ebenso, wie in wässriger Lösung; nur bei der Pyrogallussäure wurde eine compliziertere Verbindung erhalten.

Bromsubstitutionsprodukte des Phenols sind in grosser Anzahl bekannt, wenn auch die Angaben der einzelnen Autoren, zumal über die Monosubstitutionsprodukte weit auseinandergehen. Die Schwierigkeit der Untersuchung liegt stets in der Aufklärung der Konstitution; haben doch alle diese Verbindungen die Eigentümlichkeit, bei der Kalischmelze gleiche Produkte zu liefern. Man war daher stets darauf angewiesen, weitere Substituenten einzuführen, und man hat fast

immer, der bequemen Darstellungsweise wegen, die Nitrokörper gewählt. Ein Vergleich zwischen so hergestellten nitrierten Bromphenolen und bromierten Nitrophenolen entschied dann für die eine oder die andere Auffassung. Bei der Einwirkung von Brom auf Phenol nun, entstehen nach Petersen [1]) alle drei Phenole, eine Ansicht, die auch von Fittig [2]) unterstützt wird. Ein anderer Weg, zu Monobromphenolen zu gelangen, benutzt substituierte Aniline (substituierte Nitrobenzole) als Ausgangspunkt; auch liefert die Destillation der Kalk oder Barytsalze substituierter Oxybenzoesäuren gebromte Phenole.

o. Bromphenol ist nach der zuerst erwähnten Methode noch nicht rein dargestellt worden; dagegen haben es Fittig und Mager [3]) aus o. Bromanilin erhalten, das sie in schwefelsaures Diazobrombenzol verwandelten und in bekannter Weise mit Wasser zerlegten. Sie erhielten das o. Bromphenol als eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 194—195°. Krystallisiert ist sie bisher nicht erhalten worden.

Dieselben Forscher haben nach gleicher Methode (l. c.) die Metaverbindung dargestellt, die auch von Wurster und Nölting [4]) aus Bromnitrobenzol erhalten wurde.

Das m. Bromphenol siedet bei 227—229° (bei 236 bis 236,5° nach Nölting) und schmilzt nach Angabe des letzteren bei 32°, während es Fittig sowohl, wie Körner [5]) nicht gelang, die m. Verbindung zum Erstarren zu bringen.

---

[1]) Petersen, Berichte 3, 854.
[2]) Fittig, Berichte 7, 182.
[3]) Fittig und Mager, Berichte 8, 362 sqq.
[4]) Wurster und Nölting, Berichte 7, 905.
[5]) Körner, Gaz. Chim. 4, 387.

Noch widersprechender sind die Angaben über das dritte Monobromphenol, die Paraverbindung, die zuerst von Cahours[1]) aus der Bromsalicylsäure erhalten wurde.

Am leichtesten bildet sich dieser Körper, wenn man nach Körner[2]) Phenol in der Weise bromiert, dass man 160 Teile Brom durch einen Luftstrom in der Kälte durch einen Kolben leitet, in dem sich 94,7 Teile Phenol befinden. Sehr bequem ist ferner die Darstellung durch Bromieren von Phenol in eisessigsaurer Lösung[3]). Ganz rein erhält man p. Bromphenol schliesslich durch Diazotieren von p. Bromanilin[4]).

Es krystallisiert aus Chloroform in tetragonalen Krystallen[5]) vom Schmp. 64° (Körner 66,4°) und siedet bei 236° nach Hübner, bei 238° nach Fittig.

Der Einspruch, den gegen diese Angaben Armstrong und Prevost[6]) erhoben: „der einzige Schluss, welcher nach unserem Dafürhalten zur Erklärung dieser Beobachtung ausreicht, scheint der zu sein, dass das nach der von Hübner und Brenken angegebenen Methode dargestellte feste Bromphenol keine einheitliche Verbindung sei, sondern ein Gemisch zweier Isomeren", dieser Einspruch ist wohl durch die späteren Angaben Hübner's[7]), Fittig's (l. c.) und Hand's (l. c.) beseitigt.

Lässt man nun auf Phenol, das in rauchender Salzsäure zu Krystallen erstarrt, die für ein Atom berechnete Menge Brom in der Kälte einwirken, so scheiden sich ungefähr 70% der angewendeten Substanz als

---

[1]) Cahours, Ann. 52, 338.
[2]) Körner, Ann. 137, 200.
[3]) Hübner und Brenken, Berichte 6, 171.
[4]) Fittig und Mager, Berichte 7, 1175.
[5]) Hand, Ann. 234, 142.
[6]) Armstrong und Prevost, Berichte 7922.
[7]) Hübner, Berichte 7, 1087.

schweres Oel ab, das von der rauchenden Salzsäure getrennt und der mehrmaligen Destillation unterworfen wurde. Nachdem bis 180° sehr wenig überdestillirt, geht eine kleinere Menge bei 183° über, dann steigt das Thermometer langsam auf 236° und nun destilliert bis 240° die Hauptmenge als fast farbloses Oel über. Das Präparat ist wahrscheinlich ein Gemisch von allen drei Monobromphenolen, in welchem aber die Paraverbindung überwiegt. Das unangegriffene Phenol kann leicht durch Ausfrieren des ersten Destillats wieder gewonnen werden. Die letzte Fraktion wurde noch mehrmals einer Destillation unterzogen und dann analysiert.

Analyse.

0,2135 g Substanz gaben 0,2325 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für C_6H_5BrO
46,34% Br.	46,24% Br.

Nach Analyse und Siedepunkt ist der vorliegende Körper **p. Monobromphenol.** Allerdings geben Hübner und andere den Schmelzpunkt auf 64° an, doch gelang es mir nicht — offenbar tragen kleinste Mengen beigemengter Salzsäure, die sich auch durch oftmalige Destillation nicht entfernen lassen, die Schuld — das Oel zum Erstarren zu bringen.

Ich habe deshalb, um die Verbindung näher zu charakterisieren, ein Dinotroprodukt gewählt, für das völlig übereinstimmende Angaben vorliegen. Nitriert wurde, nach der Vorschrift Hübner's, in eisessigsaurer Lösung mit der für zwei Nitrogruppen berechneten Menge Salpetersäure vom sp. Gew. 1,52. Beim Eingiessen in Wasser fällt ein schweres Oel zu Boden, das nach wenigen Minuten erstarrt. Aus Alkohol schiesst

es in schönen, gelben Prismen an, deren Schmelzpunkt bei 86° ist [1]).

Trägt man in das stark salzsaure Filtrat Brom ein, bis die Lösung schwach nach Brom riecht, so fällt der Rest des angewendeten Phenols als Trisubstitutionsprodukt aus. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schmolz es konstant bei 92° [2]).

Resorcin.

Die Einwirkung von Halogen auf Di- und Trioxybenzole ist seit den letzten Jahren der Gegenstand eingehender Untersuchung Zinckes geworden. Jedoch beschäftigt sich dieser Forscher vorläufig hauptsächlich noch mit der Einwirkung von Chlor auf die obengenannten Verbindungen. Die Untersuchungen, die er teils allein [3]), teils in Gemeinschaft mit Kegel [4]) veröffentlicht hat, haben dargethan, dass die Auffassung Benedikts über die unterbromigsauren Aether der Phenole eine irrige sei, dass vielmehr diese Verbindungen als Ketobromide anzusehen seien. An diese Arbeiten schliessen sich interessante Folgerungen theoretischer Natur, über die Lage der inneren Bindungen im Benzolkern an. Jedoch ist es Zincke und Rabinowitsch [5]) nicht gelungen, Monosubstitutionsprodukte zu erhalten. Die Einwirkung von Chlor auf Resorcin in Eisessig oder Chloroform lieferte glatt ein Trisubstitutionsprodukt. Da der gleiche Verlauf bei der Einwirkung von Brom stattfand, so war man gezwungen,

---

[1]) Körner, Jahresberichte 1875, 336 sqq.
Armstrong, Prevost, Jahresberichte 1874, 461 sqq.

[2]) Post, Ann. 205. 33.

[3]) Zincke, Berichte 21, 1027; 3375; 3552; 22, 1024.

[4]) Zincke und Kegel, Berichte 23, 230; 1706; 3766.

[5]) Zincke und Rabinowitsch, Berichte 23, 3767.

Umwege einzuschlagen, um Mono- oder Disubstitutionsprodukte des Resorcins zu erhalten.

Bei der Einwirkung von einem Molekül Brom auf Resorcin bietet die rauchende Salzsäure keine Vorteile. Es wird nur ein Teil bromiert, der sich durch die Analyse als **Tribromresorcin** erweist. Der Rest wird durch weiteres Eintragen von Brom quantitativ gefällt. Der gebromte Körper ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, vollständig unlöslich aber in Ligroin. Aus Chloroform durch letzteres in weissen, wenn unrein, etwas rötlich gefärbten, Prismen gefällt, schmilzt er bei 114,5° bis 115°.

Analyse.

0,2610 g Substanz gaben 0,4240 g Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_3Br_3O_2$
69,13% Br.	69,16% Br.

Dieses Tribromresorcin würde sich von dem einzig bisher bekannten durch den um 11° höheren Schmelzpunkt unterscheiden. Ich habe zum Vergleiche Tribromresorcin nach der Methode von Hlasiwetz und Barth dargestellt [1]) und gefunden, dass dieses aus Chloroform krystallisiert, den gleichen Schmelzpunkt — 115° — zeigt. Typke hat wohl bei seinen Versuchen, bei denen er als Schmelzpunkt 104° fand [2]), nicht ganz wasserfreie Substanz in Händen gehabt.

Pyrogallol.

Die erste Mitteilung über die Einwirkung von Halogen auf Pyragallol rührt von Rösing [3]) her, der beim Ueberleiten von Chlor über trocknes Pyrogallol die Entstehung von Salzsäure nachwies. Das Reak-

[1]) **Hlasiwetz und Barth, Ann. 130, 357.**
[2]) **Typke, Berichte 10, 1570 sqq.**
[3]) **Rösing, Compt. rend. 44, 1149.**

tionsprodukt nahm 27 % Chlor in sich auf und färbte sich dabei schwarz; schliesslich aber erwies es sich allen Reinigungsversuchen gegenüber so unempfindlich, dass Rösing auf ein Studium der erhaltenen Verbindung verzichten musste. Die gleichen Versuche haben später Stenhouse und Growes [1]) und Ruoff [2]) wieder aufgenommen, letzterer erhielt als Endprodukt: Perchloräthan. Glücklicher waren mit ihren Versuchen die erstgenannten Autoren; zwar schlugen Versuche, in wässriger Lösung zu chlorieren, fehl, doch gelangten sie zum Ziel, als sie als Lösungsmittel Eisessig anwandten, dem der vierte Teil der angewendeten Substanz an Salzsäure zugesetzt war. Versuche in Alkali, Salzsäure oder Tetrachlorkohlenstofflösung zu chlorieren, blieben erfolglos. Die Verbindungen, die erhalten wurden, waren merkwürdiger Natur, äusserer Eigenschaften wegen, erhielten sie die Namen:

Mairogallol $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$

Leukogallol $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$

Xanthogallol $C_{18}H_4Br_{14}O_6$

Aufklärung über die Konstitution dieser hochmolekularen Verbindungen zu geben, gelang Stenhouse nicht; doch sprach er die Hoffnung aus, dass es gelingen möge, diese Körper als Abkömmlinge eines Anthracenkohlenwasserstoffes — C_nH_{2n-18} — aufzufassen. Hantsch und Schniter [3]), welche diese Versuche wieder aufnahmen, erhielten beim Chlorieren einer sehr verdünnten wässrigen Pyrogallollösung unter anfänglicher Schwarzfärbung ein schweres Oel, das allen Versuchen, es zu reinigen, widerstand. Die genannten Forscher beschränkten sich nunmehr darauf, die Arbeiten Sten-

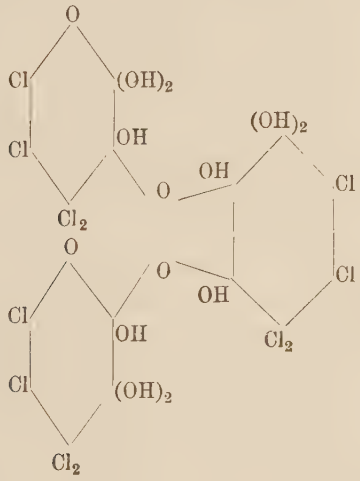
[1]) Stenhouse und Growes, Berichte 8, 780.
Ann. 177, 190; 179, 235.

[2]) Ruoff (Schmidt), Berichte 9, 1048.

[3]) Hantsch und Schniter, Berichte 20, 2133.

houses zu wiederholen und nach Bestätigung der Richtigkeit derselben, Beiträge zur Aufklärung der Konstitution zu geben. Sie fanden hierbei, dass Mairogallol und Leukogallol durch Reduktion übergehen in Trichlorpyrogallol, während das entsprechende Tribrompyrogallol aus Xanthogallol nicht gebildet wurde.

Hiermit war der Beweis erbracht, dass im Leukogallol ein durch Sauerstoffbindung tripliertes Benzolmolekül vorlag. Als Formel schlägt Hantsch vor:



Als wahre Substitutionsprodukte des Pyrogallols bleiben Trichlorpyrogallol, das Hantsch, wie eben beschrieben, erhalten hat und das Webster[1]) durch Chlorieren in 60%iger Essigsäure dargestellt hat. Es krystallisiert mit drei Molekülen Krystallwasser, sein Schmelzpunkt liegt bei 185°.

Ferner existiert Tribrompyrogallol, das Hlasiwetz und Barth[3]) aus Pyrogallol und Brom, Webster aus

[1]) Webster, Berichte 17R, 526; Soc. 45, 205.
[2]) Hlasiwetz und Barth, Ann. 142, 250.

Brom und Tannin dargestellt haben[1]). Angaben über den Schmelzpunkt fehlen.

Zu erwähnen bleiben noch einige bromierte Pyrogallolderivate. So hat **Magatti**[2]) die Einwirkung von Brom auf Pyrogallussäuremonomethylenester untersucht. Er erhielt jedoch nicht genügend Substanz, um den erhaltenenen Körper zu analysieren.

Von Will[3]) liegen Angaben über einen dreifach gebromten Pyrogallussäuretrimethyläther vor, und schliesslich ist durch Einwirkung von Brom auf Cotarnsäure — $C_6H(O_2CH_2)OCH_3(CO_2H)_2$ — ein Methylmethylentribrompyrogallol vom Schmp. 160° erhalten worden[4]).

Versetzt man ein Molekül **Pyrogallol,** das in kalter rauchender Salzsäure suspendiert ist, mit der für 1 Brom berechneten Menge, so tritt nach Hinzufügen der ersten Tropfen schwarzgrüne Färbung und Lösung ein. Das weitere Eintragen von Brom bewirkt die Ausscheidung eines krystallinischen, graugrünen Niederschlags, dessen Menge etwa 65% des angewendeten Pyrogallols betrug. Bei längerem Stehen tritt völlige Zersetzung ein; man saugt daher nach einer Stunde ab und wäscht mit wenig Wasser gut nach. Grosse Schwierigkeit bot die Reinigung dieses Körpers; als bestes Lösungsmittel erwiesen sich schliesslich Chloroform und heisses Wasser; jedoch ist bei Anwendung des letzteren grosse Vorsicht geboten. Es tritt nämlich beim Kochen — wenn dieses auch nur wenige Minuten dauert — eingreifende Zersetzung auf und es gelingt nicht, ein krystallisiertes Produkt zurückzuerhalten. Man löst deshalb in wenig heissem Wasser von 90°. Beim Erkalten schiessen

[1]) Webster, l. c.
[2]) Magatti, Berichte 12, 1863.
[3]) Will, Berichte 21, 607.
[4]) Roser, Ann. 254, 350.

dicke, weisse Nadeln an, die sich sternenförmig gruppieren. Analysen von jedesmal neu hergestelltem Material lieferten folgende Zahlen:

Analysen.

0,1250 g Substanz gaben 0,1590 g AgBr.
0,2751 g Substanz gaben 0,2342 g CO_2 und 0.0263 g H_2O.
0,1287 g Substanz gaben 0,1106 g CO_2 und 0,0160 g H_2O.
0,2750 g Substanz gaben 0,2340 g CO_2 und 0,0265 g H_2O.

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.
	53,76% Br.	23,23% C	23,44% C	23,21% C
		1,06% H	1,64% H	1,06% H.

Der Körper lässt sich bei gerade 100° noch trocknen. Bei 105° tritt schon Bräunung auf, bei 120° Zersetzung, bei 147° endlich schmilzt er. Er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und heissem Wasser, unlöslich in Ligroin.

Verschiedene Male wurde das Rohprodukt mit Chloroform ausgekocht und nach Abfiltrieren einer in geringer Menge entstandenen schmierigen Substanz durch Ligroin in mikroskopischen Nädelchen gefällt. Die so dargestellte reine Substanz schmolz bei 142° — es gelang nicht, den Schmelzpunkt höher zu erhalten — und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Analysen.

0,1895 g Substanz gaben 0,2380 g AgBr.
0,2012 g Substanz gaben 0,1810 g CO_2 und 0,0270 g H_2O.
0,2265 g Substanz gaben 0,2052 g CO_2 und 0,0322 g H_2O.

Gefunden:	I.	II.	III.
	53,44% Br.	24,53% C	24,71% C
		1,49% H	1,58% H.

Die Analysenzahlen stimmen nicht mehr auf ein bromiertes Pyrogallol; ein Dibromtetraoxybenzol würde verlangen: $C_6H_4O_4Br_2$.

$C_6 = 72 = 24{,}00\,\%$
$H_4 = 4 = 1{,}33\,\%$
$Br_2 = 160 = 53{,}33\,\%$
$O_4 = 64 = 21{,}33\,\%$.
$300 = 99{,}99\,\%$.

Wäre der vorliegende Körper ein Tetraoxybenzol, so wäre damit ein Versuch gelungen, von der Gallussäure ausgehend, zu hochwertigen Oxybenzolen zu gelangen, ein Ziel, das Hlasiwetz und Priwcznik vergeblich zu erreichen gesucht haben und zu dem auch Schiffer [1]) nur teilweise gelangen konnte. Eingehendere Untersuchung aber über die Konstitution dieser Verbindung wäre über den Rahmen dieser Arbeit hinausgegangen.

Fassen wir nun zum Schluss die einzelnen Thatsachen zusammen, so erhalten wir folgendes Resultat:

Bei fast allen untersuchten Verbindungen hat rauchende Salzsäure besonders schützende Eigenschaften bewiesen; speziell die Gewinnung von Halogenderivaten aus der Hydrazinreihe und der Naphtylamine gestattet sie mit grösster Leichtigkeit.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im I. chemischen Institut der Universität Berlin im Laufe des Wintersemesters 1892-93 ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Fischer, zu danken für das unermüdliche Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge, durch welche er meine Arbeit gefördert hat.

---

[1]) Schiffer, Berichte 25, 725.

Druckfehler-Berichtigung (Seite 13, Formel 2):

$$C_6H_5N_2H_2C_2H_3O + 8Br + H_2O = C_6H_3Br_2N_2Br + 5HBr + C_2H_4O_2.$$

Thesen.

I.

Die Hantsch-Werner'sche Theorie der Stereochemie des Stickstoffs ist der V. Meyer-Auwers'schen vorzuziehen.

II.

Die Frage nach der Notwendigkeit der Kochsalzzufuhr für die Erhaltung des menschlichen Organismus ist noch als eine offene zu betrachten.

III.

Den naturwissenschaftlichen Arbeiten Goethe's ist wissenschaftlicher Wert nicht abzusprechen.

Vita.

Natus sum, Ludovicus Michaelis, Posnaniae, die IV. mensis Jul. a. h. s. LXIX, patre Hermanno, matre Regina, e gente Kantorowicz, quam superstitem gaudeo, cum patrem praematura mors eripuerit a. h. s. LXXVII. Fidei addictus sum mosaicae.

Puer sex annorum gymnasium Fridericianum Guilelmium Berolini adii, quod duodecim per annos frequentavi. Vere a. h. s. LXXXIIX maturitatis testimonium adeptus civibus universitatis Fridericae Guilelmae Berolinensis adscriptus sum, ibique per tria semestria, deinde Monachii, denique Berolini studia persecutus sum et philosophica et physica et chemica.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Monachii: de Bayer, Carriere, Krüss, Haushofer, de Pechmann.

Berolini: Dilthey, Deussen, E. Fischer, Friedheim, Gabriel, Kötter, Krabbe, Herzfeld, de Hofmann (†), Kundt, Landolt, Liebermann, Rammelsberg, Witt.

Quibus omnibus viris gratias habeo quam maximas semperque habebo.